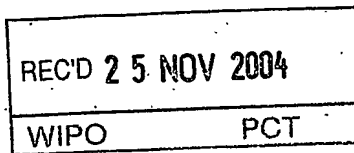


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 53 745.7

Anmeldetag: 17. November 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Nanoporöse Polymerschäume durch Aushärten
von Reaktivharzen in Mikroemulsion

IPC: C 08 J 9/20

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 21. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Kahle

Patentansprüche:

1. Nanoporöse Polymerschaumstoffe, erhältlich durch Härten von Mikroemulsionen, die mindestens ein wässriges Polykondensations-Reaktivharz, mindestens eine
5 Ölkomponente, und mindestens ein Amphiphil enthalten und anschließende Trocknung.
2. Nanoporöse Polymerschaumstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikroemulsion als Polykondensations-Reaktivharz ein Aminoplastharz
10 zenthält.
3. Nanoporöse Polymerschaumstoffe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoplastharz ein Harnstoff-, Benzoguanamin- oder Melamin-
15 Formaldehyd-Harz ist.
4. Nanoporöse Polymerschaumstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikroemulsion mindestens ein reaktives Amphiphil enthält.
5. Nanoporöse Polymerschaumstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
20 gekennzeichnet, dass die Ölphase einen Kohlenwasserstoff, Alkohol, Keton, Ether oder Alkylester oder eine Mischung der genannten Stoffe mit einem Siedepunkt bei Normaldruck unter 120°C enthält.
6. Nanoporöse Polymerschaumstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
25 gekennzeichnet, dass die Schüttdichte im Bereich von 5 bis 200 g/l liegt.
7. Nanoporöse Polymerschaumstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
30 gekennzeichnet, dass der mittlere Porendurchmesser im Bereich von 10 bis 1000 nm, bevorzugt 30 bis 300nm liegt.
8. Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Polymerschaumstoffen, umfassend die Stufen
 - a) Bereitstellen eines Polykondensations-Reaktivharzes
 - 35 b) Herstellen einer Mikroemulsion mit einer Ölphase, einem Amphiphil und einer wässrigen Lösung eines Härters und/oder Härtungskatalysators für das Polykondensations-Reaktivharz,
 - c) Vereinigen der Lösung des Polykondensations-Reaktivharzes aus Stufe a) mit der Mikroemulsion aus Stufe b) und aushärten der Reaktivkomponenten.
 - 40 d) Trocknen unter Erhaltung der Struktur der gehärteten Mikroemulsion.

2

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Polykondensationsharz ein Harnstoff- oder Melamin-Formaldehyd-Harz eingesetzt wird.
- 5 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikroemulsion mindestens ein reaktives Amphiphil enthält.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Härtungskatalysator eine organische oder anorganische Säure eingesetzt wird.
- 10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Ölphase ein Kohlenwasserstoff, Alkohol, Keton, Ether oder Alkylester oder Mischungen daraus mit einem Siedepunkt bei Normaldruck unter 120°C eingesetzt und die Ölphase durch Verdampfen entfernt wird.

Nanoporöse Polymerschäume durch Aushärten von Reaktivharzen in Mikroemulsion

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft nanoporöse Polymerschäume, erhältlich durch Härten von Mikroemulsionen. Die Mikroemulsion enthält eine wässrige Reaktivharz-Phase, ein geeignetes Amphiphil und eine Ölphase, wobei die reaktiven Komponenten einer Polykondensation unterworfen werden können. In einem anschließenden Trocknungsvorgang wird der so erhaltene Gelkörper von den fluiden Komponenten befreit.

10

Nanoporöse Polymerschäume mit einer Porengröße von deutlich unter 1 μm und einer Gesamtporosität von über 90 % sind aufgrund theoretischer Überlegungen besonders hervorragende Wärmeisolatoren.

15

Poröse Polymere mit Porengrößen im Bereich von 10-1000 nm sind bekannt und beispielsweise durch Polymerisation von Mikroemulsionen erhältlich (H.-P. Hentze und Markus Antonietti: Porous Polymers in Resins, 1964-2013, Vol.5 in "Handbook of Porous Solids" Wiley, 2002).

20

Die Copolymerisation in Mikroemulsionen von Methylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat und Acrylsäure führt zu offenzelligen Polymergelen mit schwammartigen, bicontinuierlichen Strukturen. Aufgrund von Phasenseparationseffekten während der Polymerisation ist die Porengröße der erhaltenen porösen Struktur jedoch beträchtlich größer als die der Mikroemulsion und liegt im Bereich von 1 – 4 μm (W.R.P. Raj J. Appl. Polym. Sci. 1993, 47, 499-511). Im allgemeinen führt die Polymerisation in Mikroemulsionen zum Verlust der für die Mikroemulsion charakteristischen Längenskala von einigen 10 bis 100nm. Zudem sind Materialien dieser Art als Wärmeisolatoren nicht geeignet, da sie sehr hohe Schüttdichten (niedrige Porositäten) aufweisen.

25

30

Um aus den Polymergelen Polymerschäume zu erhalten, müssen die fluiden Komponenten, in der Regel Wasser, entfernt werden, was bei nanoporösen Materialien aufgrund der hohen Kapillarkräfte und geringen Stabilität der Gele im allgemeinen zu einer starken Schrumpfung des Polymerschäumstoffes führt. Ein möglicher Ansatz zur Vermeidung der hohen Kapillarkräfte beim Trocknen ist die Verwendung von überkritischen Fluiden: Sogenannte Aerogele mit Poren < 100nm sind beispielsweise durch Trocknen mit überkritischem CO_2 erhältlich. Da jedoch der Einsatz überkritischer Fluide technisch sehr aufwendig und im allgemeinen mit mehreren Lösemittelwechseln verbunden ist, sind alternative Verfahren unter Vermeidung überkritischer Fluide von großem Interesse. Nanoporöse Polymerschäume mit einer Porengröße von deutlich unter 1 μm und einer Gesamtporosität von über 90 % sind derzeit ohne überkritische Fluide nicht zugänglich.

40

2

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, nanoporöse Polymerschäume mit extrem kleinen Poren und hoher Gesamtporosität bereitzustellen. Des weiteren sollte ein Verfahren gefunden werden, das eine Trocknung des Polymergels bei geringem Energieverbrauch und hohen Raum-Zeitausbeuten ermöglicht. Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher Materialien, die auch ohne überkritische Fluide hergestellt werden können.

Demgemäß wurden die oben beschriebenen nanoporösen Polymerschäume gefunden, die in einem ersten Schritt durch Härten von Mikroemulsionen, bestehend aus einer wässrigen Polykondensations-Reaktivharz-Phase, einem geeigneten Amphiphil und einer Ölphase erhalten wurden. In einem zweiten Schritt werden die gehärteten Mikroemulsionen ohne Einsatz überkritische Fluide getrocknet.

Nach einem bevorzugten Verfahren können die nanoporösen Polymerschäume nach den folgenden Stufen hergestellt werden:

- a) Bereitstellen eines wasserlöslichen Polykondensationsharzes
- b) Herstellen einer Mikroemulsion mit einer Ölphase, einem geeigneten Amphiphil und einer wässrigen Lösung, enthaltend Hilfsstoffe z.B. Katalysator und Härter für das Polykondensationsharz,
- c) Vereinigen des Polykondensationsharzes aus Stufe a) mit der Mikroemulsion aus Stufe b) und Aushärten der Mikroemulsion,
- d) Trocknung durch Verdampfen der fluiden Bestandteile.

Die Mikroemulsion kann nach bekannten Verfahren unter Verwendung von ionischen oder nichtionischen Tensiden hergestellt werden. Von besonderer Bedeutung sind hier effiziente Amphiphile, die in der Lage sind in geringer Konzentration bikontinuierliche Strukturen auszubilden.

Ausserdem sind für die Erhaltung der Mikroemulsions-Struktur während der Polymerisation reaktive Amphiphile von großem Vorteil, da sie die Grenzfläche fixieren. Als reaktives Amphiphile kann ein Aminogruppen-enthaltendes Tensid, bevorzugt ein amphiphiles Melamin-Derivat verwendet werden.

Die Mikroemulsion enthält in der Polykondensations-Reaktivharz-Phase ein wasserlösliches Polykondensationsharz, bevorzugt ein unmodifiziertes oder veretheretes Aminoplastharz, z.B. ein Harnstoff-, Benzoguanamin oder Melamin-Formaldehyd-Harz oder Mischungen verschiedener Polykondensations-Reaktivharze. Besonders bevorzugt wird ein mit einem Alkohol modifiziertes Melamin-Formaldehyd-Harz mit einem

Melamin/Formaldehyd-Verhältnis im Bereich von 1 / 1 bis 1 / 10, bevorzugt 1 / 2 bis 1 / 6 eingesetzt.

5 Als Ölkomponente können unpolare Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ether oder Alkylester verwendet werden, die bevorzugt einen Siedepunkt bei Normaldruck unter 120°C aufweisen und durch Verdampfen leicht aus dem Polymergel entfernt werden können. Beispiele hierfür sind lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Pentan, Hexan oder Heptan.

10 Die Art und Menge des Katalysators richten sich nach dem eingesetzten Polykondensationsharz. Für Aminoplaste können beispielsweise organische oder anorganische Säuren, z. B. Phosphorsäure oder Carbonsäuren, wie Essig- oder Ameisensäure, eingesetzt werden. Auch Kombinationen mit Salzen sind hilfreich bei der Kontrolle der Reaktionskinetik.

15 Zusätzlich können Vernetzungskomponenten (Härter) verwendet werden, z.B. Harnstoff oder 2,4-Diamino-6-nonyl-1,3,5-triazine bei Melamin-Formaldehyd-Harzen.

20 Durch das Vereinigen des PolykondensationsReaktivharzes, des Amphiphils, der Katalysatorkomponenten, der Ölkomponente und der zur Einstellung der gewünschten Struktur notwendigen Menge an Wasser wird somit eine härtbare Mikroemulsion erhalten deren Mikrostruktur während der Polykondensation der Reaktivkomponenten weitgehend bestehen bleibt.

25 Die nach Trocknung der gehärteten Mikroemulsion erhältlichen, nanoporösen Polymerschäumstoffe zeichnen sich durch eine hohe Gesamtporosität und damit verbundenen niedrige Schüttdichte und eine geringe Porengröße aus. Bevorzugt liegt die Schüttdichte im Bereich von 5 bis 200 g/l und der mittlere Porendurchmesser im Bereich von 10 bis 1000 nm, bevorzugt im Bereich von 30 bis 300 nm. Die erfindungsgemäßen nanoporösen Polymerschäumstoffe weisen eine geringe Wärmeleitfähigkeit, in der Regel unter 33 mW/m K auf und eignen sich daher besonders für Wärmeisolationsanwendungen, wie Dämmplatten im Baugewerbe, Kälteaggregaten, Fahrzeugen oder Industrieanlagen.

Beispiele:

Beispiel 1:

- 5 Durch Vermischen von 10 g Heptan, 2,5 g Lutensol TO7, 0,2 g NH_4Cl und 13 g einer 2-Gew.-%igen, wässrigen Phosphorsäure bei 60 °C wurde eine Mikroemulsion in Form einer klaren, leicht opaleszierenden, niedrigviskosen Flüssigkeit erhalten.

- 10 Zu dieser den Reaktionskatalysator-enthaltenden Mikroemulsion wurden 2,5 g eines auf 60°C vortemperierte veretherten Melaminharzes (Luwipal 063) gegeben. Nach 20 Minuten bei 60°C bildete sich ein leicht trübes, hoch-viskoses Gel, das zur Entfernung des Heptans gefriergetrocknet wurde.

Beispiel 2:

- 15 Durch Vermischen von 10 g Pentan, 1,8 g Lutensol TO7, 0,1 g NH_4Cl und 16 g einer 2-Gew.-%igen, wässrigen Phosphorsäure bei 60 °C wurde eine Mikroemulsion in Form einer klaren, leicht opaleszierenden, niedrigviskosen Flüssigkeit erhalten.

- 20 Zu dieser den Katalysator enthaltenden Mikroemulsion wurden 2,5 g eines auf 60°C vortemperierte veretherten Melaminharzes (Luwipal 063) gegeben. Nach 30 Minuten bei 60°C bildete sich ein leicht trübes, hoch-viskoses Gel, das zur Entfernung des Pentans gefriergetrocknet wurde.

25 Beispiel 3:

- 30 Durch Vermischen von 10 g Pentan, 1,0 g Lutensol TO7, 1,2 g 2,4-Diamino-6-nonyl-1,3,5-triazine, 0,1 g NH_4Cl und 16 g einer 2-Gew.-%igen, wässrigen Phosphorsäure bei 60 °C wurde eine Mikroemulsion in Form einer klaren, leicht opaleszierenden, niedrigviskosen Flüssigkeit erhalten.

- 35 Zu dieser den Katalysator enthaltenden Mikroemulsion wurden 2,5 g eines auf 60°C vortemperierte veretherten Melaminharzes (Luwipal 063) gegeben. Nach 20 Minuten bei 60°C bildete sich ein leicht trübes, hoch-viskoses Gel, das zur Entfernung des Pentans gefriergetrocknet wurde.

Beispiel 4:

- 40 Durch Vermischen von 10 g Pentan, 2,0 g 2,4-Diamino-6-nonyl-1,3,5-triazine, 0,2 g NH_4Cl und 15,5 g einer 1-Gew.-%igen, wässrigen Salzsäure bei 65 °C wurde eine Mikroemulsion in Form einer klaren, leicht opaleszierenden, niedrigviskosen Flüssigkeit erhalten.

5

Zu dieser den Katalysator enthaltenden Mikroemulsion wurden 0,5 g eines auf 65°C vortemperierten veretherten Melaminharzes (Luwipal 063) und 1g einer 37%igen Formalinlösung gegeben. Nach 10 Minuten bei 65°C bildete sich ein leicht trübes, hochviskoses Gel, das zur Entfernung des Pentans gefriergetrocknet wurde.

Nanoporöse Polymerschaumstoffe durch Aushärten von Reaktivharzen in Mikroemulsion

Zusammenfassung

5

Nanoporöse Polymerschaumstoffe, erhältlich durch Härten von Mikroemulsionen. Die Mikroemulsion enthält eine wässrige Reaktivharz-Phase, ein geeignetes Amphiphil und eine Ölphase, wobei die reaktiven Komponenten einer Polykondensation unterworfen werden können. In einem anschließenden Trocknungsvorgang wird der so erhaltene

10

Gelkörper von den fluiden Komponenten befreit.